



IPW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Munetaka KAKIUCHI, et al.

GAU: 1755

SERIAL NO: 10/790,819

EXAMINER:

FILED: March 3, 2004

FOR: PIGMENT-DISPERSED AQUEOUS RECORDING LIQUID AND PRINTED MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-057690	March 4, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Roland E. Martin
Registration No. 48,082

10/190,819

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
th this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 7 6 9 0
Application Number:
ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 5 7 6 9 0]

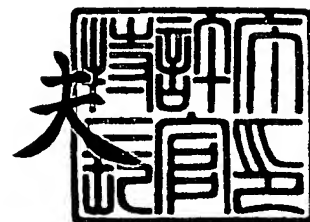
願 人
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社
 三菱化学株式会社
 御国色素株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 4 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 9 7 9 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 40135

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/02

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 片岡 修一

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 小柳 崇

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内

 【氏名】 垣内 崇孝

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内

 【氏名】 大屋 公彦

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内

 【氏名】 釜増 誠二

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 591064508

【氏名又は名称】 御国色素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100121898

【氏名又は名称】 田中 ひろみ

【電話番号】 03-3949-0521

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 143422

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 顔料分散水性記録液および印刷物****【特許請求の範囲】****【請求項1】**

少なくとも顔料及び樹脂を含む顔料分散水性記録液であって、樹脂を顔料100重量部に対して60～200重量部含み、かつ樹脂のうち少なくとも一つは水分散性のウレタン系樹脂であり、かつウレタン系樹脂中のポリアミンの重量分率がウレタン樹脂に対して2.0重量%以下であり、かつ記録液中の顔料の分散粒径D50が40～100nmであることを特徴とする顔料分散水性記録液。

【請求項2】

顔料として少なくともDBP吸収量が30ml/100g以上100ml/100g以下であるカーボンブラックを含むことを特徴とする請求項1記載の顔料分散水性記録液。

【請求項3】

樹脂として水分散性のウレタン系樹脂以外に遊離酸としての酸価が50mgKOH/g以上の樹脂を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の顔料分散水性記録液。

【請求項4】

写真画質専用紙に、インクジェット方式によりベタ印字で1平方インチ当たり14.5mgのインクを付着させたときに印字厚みが20nm以上、ODが2以上、20°光沢値が60以上となることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の顔料分散水性記録液。

【請求項5】

顔料として、カーボンブラックと、カーボンブラック以外の顔料とを含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の顔料分散水性記録液。

【請求項6】

カーボンブラック以外の顔料がシアン顔料である請求項5記載の顔料分散水性記録液。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の顔料分散水性記録液で印字した印刷物。

【請求項8】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の顔料分散水性記録液をインクジェットノズルより吐出し、被記録材に印字してなる印刷物。

【請求項 9】

印字厚みが20nm以上、ODが2以上、20° 光沢値が60以上であることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の印刷物。

【請求項 1 0】

算術平均粗さが0.04以下であることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の印刷物。

【請求項 1 1】

顔料分散水性記録液が、少なくともカーボンブラックを含むものであり、印刷物が黒色印刷物であることを特徴とする請求項 7 ～ 1 0 のいずれかに記載の印刷物。

【請求項 1 2】

写真画質専用紙にインクジェット方式によりベタ印字で1平方インチ当たり14.5mgのインクを付着させたときに印字厚みが20nm以上、ODが2以上、20° 光沢値が60以上となることを特徴とする顔料分散水性記録液。

【請求項 1 3】

少なくともカーボンブラックを含むことを特徴とする請求項 1 2 記載の顔料分散水性記録液。

【請求項 1 4】

顔料分散水性記録液をインクジェットノズルより吐出し、被記録材に印字してなる印刷物で、印字厚みが20nm以上、ODが2以上、20° 光沢値が60以上であることを特徴とする印刷物。

【請求項 1 5】

写真画質専用紙にベタ印字で1平方インチ当たり14.5mg以上のインクを付着させたものである請求項 1 4 記載の印刷物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、顔料分散水性記録液に関し、詳しくは、特にインクジェット用記録液または筆記具用記録液に適した顔料分散水性記録液および印刷物に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録はその解像度の高さから写真調デジタル画像の印刷方法として使用されている。家庭用やオフィス用に使用される写真調インクジェット記録の多くは、色材として染料を用いた水性記録液をインクジェット方式にて樹脂やあるいは無機材料にて表面を平滑にコートした専用紙あるいは専用フィルム（両者を併せ専用紙と呼ぶ）に印刷する方法である。染料は記録液の長期保存にて固まりにくく、またインクジェットプリンタのノズルを詰まらせにくいためインクジェット記録液用の色材として長く使用されてきた。また染料はインクジェット専用紙のコート層を比較的均一に染めるため、コート層の平滑性に由来する光沢感を損なうことなく着色し、光沢感のある印刷物を得ることができる。

【0003】

しかしながら、染料を色材として利用した水性記録液を用いたインクジェット印刷物は耐水性、耐候性、耐光性に劣っている。

このためインクジェット記録液改良として耐水性、耐候性、耐光性に優れた色材として顔料を用いることで印刷物の耐水性、耐候性、耐光性を改善する試みがなされてきた。しかしながら顔料を使用した記録液は顔料の凝集、沈降による記録液の変性、いわゆる保存安定性が悪く、またインクジェットノズルにて詰まりやすい。

【0004】

また、インクジェット専用紙のコート層に浸透した場合には光沢は良いが染料に比べて発色性が悪く、またコート層の上で固化して顔料層を形成した場合には発色がよいが光沢感が出ないという問題があった。また、水溶性樹脂を添加することにより光沢をあげる試みもなされているが（例えば、特許文献1、特許文献2等）、水溶性樹脂を添加し、固形分量が多くなるとまた粘度があがり、吐出しにくくなる上に、保存安定性も悪くなる傾向にあった。

【0005】

【特許文献1】特開平6-116, 522号公報

【特許文献2】特開2002-20, 673号公報

【0006】

多くの試みがなされた結果、顔料を分散した水性記録液にて記録液の保存安定性、ノズルの詰まりにくさ、印刷物の耐水性、耐候性、耐光性を満たすものができる。たとえば黒色記録液であれば、ヒューレット・パッカートのHP51645AやCANONのBCI-3eBKであり、セイコーエプソンのICBK23、ICMB23、RolandのFPG-BK（以上、型番）などが上げられる。

【0007】

しかしながら、これらの記録液に代表される現在までの技術では、写真画質専用紙が目指している印刷物の写真調の黒さと光沢感の両立、印刷面の耐擦過性の高い写真調記録液は出来ていない。すなわち、いわゆる写真画質専用紙、写真調の黒さと光沢感を目的として、PM写真紙、フォトプロフェッショナル、QP写真紙といったインクジェット専用紙が販売されている。これらは、印刷メディアの少なくとも片面に、ナノメートルスケール以下の細孔を有する多孔質層からなるインク受容層、あるいは膨潤タイプポリマーを塗布して形成されたインク受容層を設け、表面に写真紙のような平滑性を付与しているものであるが、これら表面のインク受容層を有する写真画質専用紙に対して顔料系インキは十分な光沢感と黒さを達成できていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、顔料を分散した水性記録液にて記録液の保存安定性、ノズルの詰まりにくさ、印刷物の耐水性、耐候性、耐光性を満たし、かつ、写真画質専用紙のような、表面が平滑なメディアが目指している印刷物の写真調の黒さと光沢感の両立、印刷面の耐擦過性の極めて高い記録液を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは種々検討した結果、顔料分散水性記録液に特定の高分子を含有さ

せ、かつ、組成比および顔料分散粒子径を最適化することにより、上記の目標を容易に達成しうるとの知見を得、本発明の完成に至った。

【0010】

すなわち本発明は、

(1) 少なくとも顔料及び樹脂を含む顔料分散水性記録液であって、樹脂を顔料 100 重量部に対して 60～200 重量部含み、かつ樹脂のうち少なくとも一つは水分散性のウレタン系樹脂であり、かつウレタン系樹脂中のポリアミンの重量分率がウレタン樹脂に対して 2.0 重量%以下であり、かつ記録液中の顔料の分散粒径D50が40～100nmであることを特徴とする顔料分散水性記録液、

(2) 顔料として少なくともDBP吸収量が30ml/100g以上100ml/100g以下であるカーボンブラックを含むことを特徴とする上記(1)記載の顔料分散水性記録液、

(3) 樹脂として水分散性のウレタン系樹脂以外に遊離酸としての酸価が50mgKOH/g以上の樹脂を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)記載の顔料分散水性記録液、

【0011】

(4) 写真画質専用紙に、インクジェット方式によりベタ印字で1平方インチ当たり14.5mgのインクを付着させたときに印字厚みが20nm以上、ODが2以上、20°光沢値が60以上となることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の顔料分散水性記録液、

(5) 顔料として、カーボンブラックと、カーボンブラック以外の顔料とを含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の顔料分散水性記録液、

(6) カーボンブラック以外の顔料がシアン顔料である上記(5)記載の顔料分散水性記録液、

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の顔料分散水性記録液で印字した印刷物、

(8) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の顔料分散水性記録液をインクジェットノズルより吐出し、被記録材に印字してなる印刷物、

【0012】

(9) 印字厚みが20nm以上、ODが2以上、20° 光沢値が60以上であることを特徴とする上記(7)又は(8)記載の印刷物、

(10) 算術平均粗さが0.04以下であることを特徴とする上記(7)～(9)のいずれかに記載の印刷物、

(11) 顔料分散水性記録液が、少なくともカーボンブラックを含むものであり、印刷物が黒色印刷物であることを特徴とする上記(7)～(10)のいずれかに記載の印刷物、

(12) 写真画質専用紙にインクジェット方式によりベタ印字で1平方インチ当たり14.5mgのインクを付着させたときに印字厚みが20nm以上、ODが2以上、20° 光沢値が60以上となることを特徴とする顔料分散水性記録液、

(13) 少なくともカーボンブラックを含むことを特徴とする上記(12)記載の顔料分散水性記録液、

(14) 顔料分散水性記録液をインクジェットノズルより吐出し、被記録材に印字してなる印刷物で、印字厚みが20nm以上、ODが2以上、20° 光沢値が60以上であることを特徴とする印刷物、

(15) 写真画質専用紙にベタ印字で1平方インチ当たり14.5mg以上のインクを付着させたものである上記(14)記載の印刷物、
に存する。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

先ず、本発明で使用する顔料について説明する。本発明において用いることのできる顔料は特に制限されず、有機顔料および無機顔料の何れであってもよい。これらの具体例は次の通りである。

【0014】

本発明では顔料として黒色の顔料、中でも特にカーボンブラックが黒度や光沢等の性能が高く優れた顔料として用いられる。使用できるカーボンブラックは限定されず、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックが使用できるが、中でもチャンネルブラック、ファーネスブ

ラックが黒度が高く好ましく、さらにファーンエスブラックが特に好ましい。

【0 0 1 5】

上記のカーボンブラックのDBP吸収量は、印字品位の観点から、通常30ml/100g以上100ml/100g以下が好ましく、50ml/100g以上80ml/100g以下が特に好ましい。DBP吸収量が30ml/100gよりも小さいと分散がしづらく、100ml/100gよりも大きいときには最終的に達する分散粒子径が大きくなるために印刷物の光沢が出ない。DBP吸収量が多いカーボンブラックはストラクチャーが発達しているためにどんなに小さく砕こうとしてもそのストラクチャー以上には崩れないためである。

【0 0 1 6】

カーボンブラックの揮発分は、通常8重量%以下、6重量%以下が好ましい。pHは、1～11とされるが、記録液の保存安定性の観点から、3～10が好ましく、特に6～9が好ましい。BET比表面積は、100m²/g以上とされるが、150～600m²/gが好ましく、特に260～500m²/gが好ましい。比表面積が小さいと光を吸収する面積が小さくなるために黒さが出ず、比表面積が大きくなると分散に必要な分散剤の量が多くなってしまいうために吐出がしにくくなる。1次粒子径は、30nm以下とされるが、20nm以下が好ましく、16nm以下が更に好ましく、特に15nm以下が好ましい。

【0 0 1 7】

ここで、DBP吸収量はJIS K 6 2 2 1 A法で測定した値、揮発分はJIS K 6 2 2 1の方法で測定した値、1次粒子径は電子顕微鏡による算術平均径（数平均）のことである。

【0 0 1 8】

以上の如きカーボンブラックとしては、#2650、#2600、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#966、#960、#950、#900、#850、MCF-88、#55、#52、#47、#45、#45L、#44、#33、#32、#30、（以上、三菱化学（株）製）、Special Black 4A、550、Printex 95、90、85、80、75、45、40（以上、デグッサ社製）、Regal 660、Rmoglul L、monarch 1400、1300、1100、800、900（以上、キャボット社製）、Raven 7000、5750、5250、3500、3500、2500ULTRA、2000、1500、1255

、1200、1190ULTRA、1170、1100ULTRA、Raven5000UIII、（以上、コロンビアン社製）、等が具体例として挙げられる。

【0 0 1 9】

イエローインクに使用される顔料の具体例としては、C.I. ピグメントイエロー 1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、114、128、129、151、154 等が挙げられる。

【0 0 2 0】

また、マゼンタインクに使用される顔料の具体例としては、C.I. ピグメントレッド5、7、12、48(Ca)、C.I. 48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、123、168、184、202 等が挙げられる。

シアンインクに使用される顔料の具体例としては、C.I. ピグメントブルー1、2、3、15:3、15:4、16、22、60、4、60等が挙げられる。

【0 0 2 1】

以上の他に、C.I. ピグメントレッド209、122、224、177、194、C.I. ピグメントオレンジ43、C.I. ピグメントバイオレット19、23、37、C.I. ピグメントグリーン36、7、C.I. ピグメントブルー15:6、209 等も使用できる。

【0 0 2 2】

また本発明においては使用される顔料はひとつに限定されることはなく、上述の顔料をいくつか組み合わせて使用しても良い。

本発明を黒色記録液に用いると特に優れた性能を得ることができる。黒色記録液としては、上述した顔料の中でも、特にカーボンブラックを使用することが好ましい。また、カーボンブラックにほかの上述の顔料を組み合わせて使用することにより、青みの好ましい黒印刷物を得ることができる。組み合わせる顔料としてはシアン顔料が好ましく、C.I. ピグメントブルー15:3がより好ましい。

【0 0 2 3】

また本発明の記録液に使用される顔料としては、上記の顔料を化学的に処理したもの（酸化処理、フッ素化処理等）や、分散剤、界面活性剤などを物理的または化学的に結合させたもの（グラフト化処理、分散剤を分散前にあらかじめ吸着させたもの等）等を使用してもよい。このようなものの具体例としては、Cab-o-

jet 200またはCab-o-jet 300（以上キャボット社製品）などが挙げられる。

【0024】

次に、本発明で使用するウレタン系樹脂について説明する。

ここでウレタン系樹脂とは、主鎖がウレタン結合の連なるポリウレタン骨格を主体として構成される高分子をいい、いわゆるウレタン樹脂として知られるものを含む。

本発明ではウレタン系樹脂の中でも特に、水分散性のウレタン樹脂を用いる。このような水分散性のウレタン樹脂は、ポリウレタン骨格の主鎖中に、水に安定に分散させるために必要な親水成分を導入したり、あるいは外部乳化剤で分散することにより得られるポリウレタンの水分散体が一般的であるが、主鎖中に親水成分を導入した自己分散タイプ（自己乳化タイプ）のものがより好ましい。コロイダルディスパージョン、エマルジョン、サスペンション、スラリーといった形態のいずれであるを問わない。

【0025】

本発明において用いられるウレタン系樹脂としては、ジイソシアネート化合物と、ポリエーテルジオール類、ポリエステルジオール類、ポリカーボネートジオール類などのジオール化合物と、カルボン酸基、スルホン酸基などの酸基含有ジオールとを反応して得られる水分散性の各種のウレタン系樹脂（エステル系ウレタン樹脂、エーテル系ウレタン樹脂、カーボネート系ウレタン樹脂など）が好適である。

【0026】

上記のジイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート化合物、トルイレンジイソシアネート、フェニルメタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物、これらジイソシアネートの変性物（カルボジ

イミド、ウレトジオン、ウレトイミン含有変成物など)等が挙げられる。

【0027】

上記のジオール化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルジオール、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ-3-メチルペンチルアジペート、ポリエチレン/ブチレンアジペート、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペート等のポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等のポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオールが挙げられる。インクの保存安定性の観点から好ましくはポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系のジオール化合物が好ましく、さらに好ましくはポリエーテル系またはポリカーボネート系が好ましく、さらに好ましくはポリエーテル系が好ましい。ポリエーテル系、ポリカーボネート系は水中で加水分解による変質がしにくいため、保存安定性が良好になる。

【0028】

上記の酸基含有ジオールとしては、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸などが挙げられる。特にジメチロールブタン酸が好ましい。

【0029】

ウレタン系樹脂の合成方法としては、イソシアネート基と反応しない低沸点溶剤（アセトン等）中で、イソシアネート末端プレポリマーを合成し、ジアミン、ポリオールなどで親水基を導入後、水で希釈し相転換させ、溶剤は留去させてポリウレタンディスパージョンを得る溶液法、親水基を導入したイソシアネート基末端プレポリマーを最初に合成し、水中に分散後、アミンで鎖延長を行うプレポリマー法、その他ホットメルト法、ウレタンプレポリマーを乳化剤水溶液中で媒体である水を鎖延長剤として使用する方法、疎水性ポリオールと芳香族ポリイソシアネートから得られる遊離イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの芳香環をスルホン化する工程を経る方法、ブロックイソシアネートを使用する方法等、色々と知られているが、特に限定されるものではない。

【0030】

特にウレタン系樹脂をプレポリマー法によって合成してもよく、その際、低分子量のポリヒドロキシ化合物を使用してもよい。低分子量のポリヒドロキシ化合物としては、上記のポリエステルジオールの原料として挙げたグリコール及びアルキレンオキシド低モル付加物、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール、そのアルキレンオキシド低モル付加物などが挙げられる。

【0031】

水系ウレタン樹脂の場合、有機溶剤相で作成したウレタンプレポリマーを転相・乳化し水相でさらに鎖延長させる方法が一般的であり、この際の鎖伸長剤としてポリアミンが一般的である。具体的には、ウレタンプレポリマーは、ジメチロールアルカン酸に由来する酸基を中和した後または中和しながら水延長またはジ若しくはトリアミン延長する。アミン延長の際に鎖伸長剤として使用するポリアミンとしては、通常ジアミン又はトリアミンが挙げられる。また、その具体例としてはヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン等が挙げられる。

【0032】

しかしながら鎖伸長剤としてポリアミンを使用したウレタン系樹脂は記録液の保存安定性は良くない傾向にあることが判明した。これは、アミン延長したウレタン樹脂は加水分解を生じやすいこと、さらに、加水分解によって生じたポリアミンもまた顔料分散記録液中で凝集剤として働くことから、二重に悪い影響を与えていることが推測される。

【0033】

本発明は、ウレタン系樹脂として、ウレタン系樹脂中のポリアミンの重量分率が2.0重量%以下であるものを用いることを特徴の一つとする。このような特定のウレタン系樹脂を用い、樹脂を顔料に対し特定の割合で存在させることと、さらに後述するように顔料の分散粒子径を特定の範囲とすることにより、系の安定性が非常に優れたものとなり、シビアな条件で吐出され印字されるインクジェット用記録液として優れた物性を安定的に保ち、また、特に写真画質専用紙表面

の乾燥時の顔料分散状態の安定性アップ（凝集防止）による表面の平滑性と上記ウレタン系樹脂を主体とするポリマーとしての樹脂光沢、造膜性によって均一に皮膜内に顔料が存在する事により写真画質専用紙表面のインク受容層中での光沢向上と黒さとの両立に寄与していると考えられる。高い光学的性能を発揮しうる状態に顔料が分散され、それが乱されることなく安定に保たれること、と同時にウレタン系樹脂自体が光沢の向上に寄与していることが推測される。

ウレタン系樹脂中のポリアミンの重量分率は、2.0重量%以下、好ましくは1.8重量%以下、特に好ましくは1.5重量%以下、さらには1.0重量%以下が好ましく、より好ましくは全く含まないことが好ましい。

【0034】

従来、表面に光沢面を有する写真画質専用紙に対し顔料系インクを使用した場合、顔料の微細な凝集が生じた状態で光沢面に乗ることにより光沢の低下を生じていたと考えられ、本発明により顔料の凝集が抑えられ良好な分散状態が被記録材表面でも保たれ、そのことが光沢向上と黒さの両立につながっていることが推測される。

【0035】

本発明において、ウレタン系樹脂としては、特に、インクの安定性、印刷物の光沢の観点からポリエーテル系ウレタン樹脂が好ましい。

【0036】

ウレタン系樹脂は、Li、Na、K等のアルカリ金属塩、アンモニア、ジメチルアミン、（モノ、ジ、トリ）エタノールアミン等の有機アミン塩などの形で使用できる。これらは、前述の方法で得られたウレタン系樹脂をさらに中和することにより得ることができる。この中和の際に使用する塩基としては、所望の塩のカウンターイオン等に応じて適宜選択することができ、例えば、ブチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、モルホリン、アンモニア、水酸化ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。

【0037】

本発明で使用する上記ウレタン系樹脂の遊離酸の酸価は、記録液の保存安定性

および吐出安定性を一層高める観点から、酸価の下限は好ましくは 20mgKOH/g 以上、より好ましくは 30mgKOH/g 以上、更に好ましくは 50mgKOH/g 以上、より一層好ましくは 60mgKOH/g 以上である。

【0038】

また酸価の上限は 200mgKOH/g 以下であるが、好ましくは 100mgKOH/g 以下、さらに好ましくは 85mgKOH/g 以下である。酸価の下限が 30mgKOH/g より下回ると水溶性がなくなり、また、200mgKOH/g よりも大きくなると塗膜の耐擦過性、耐水性の低下、粘度が高くなりすぎ、吐出が悪くなるなどの問題点が発生する。また、上記の高分子の重量平均分子量は、吐出安定性の観点から、通常 30 万以下、好ましくは 5000～4 万 5000、更に好ましくは 5000～3 万、一層好ましくは 8,000～3 万、より一層好ましくは 12,000～3 万である。分子量が高くなると粘度が高くなり、吐出しにくくなる。

一方、5000 未満の場合はウレタン系樹脂は水溶化傾向が大きくなり、また光沢付与効果が低下する。液安定性も低い傾向にある。

【0039】

その他、上記のウレタン系樹脂とともに、それ以外の各種の水溶性樹脂を併用することが好ましい。そのような水溶性樹脂としては代表的にはアニオン性水溶性高分子が挙げられる。

アニオン性水溶性高分子としては、記録液の保存安定の観点から、遊離酸の形で酸価が通常 40mgKOH/g 以上、好ましくは 50mgKOH/g 以上、さらに好ましくは 100mgKOH/g 以上、より一層好ましくは 150mgKOH/g 以上のものが好適である。酸価が 40mgKOH/g よりも下回ると顔料に吸着した樹脂の官能基に由来する静電反発力がちいさくなるために分散および分散安定性が悪くなる。更に、疎水性基を有する共重合体は、カーボンブラックの分散安定性、印字物の耐水性および耐擦性の点で好ましい。

【0040】

高分子中の疎水性基としては、置換されていてもよいフェニル基、ベンジル基、ナフチル基などの芳香環を有する有機基、炭素数 4 以上であって且つ枝分かれ又は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロア

ルキル基などが挙げられるが、中でも芳香環を有する有機基が好ましい。

【0041】

本発明で使用するアニオン性水溶性高分子としては、具体的には、(α -メチル) スチレン/マレイン酸共重合体、(α -メチル) スチレン/(メタ) アクリル酸共重合体、(α -メチル) スチレン/(メタ) アクリル酸エステル/(メタ) アクリル酸共重合体、(メタ) アクリル酸エステル/(メタ) アクリル酸共重合体、(メタ) アクリル酸エステル/マレイン酸共重合体および/またはこれらの塩などが挙げられるが、好ましくは(α -メチル) スチレン/(メタ) アクリル酸共重合体である。ここで、(α -メチル) スチレンとは α -メチルスチレン及び/又はスチレンのことを指し、(メタ) アクリル酸とはメタクリル酸および/またはアクリル酸のことを指す。

【0042】

ここで使用するアニオン性水溶性高分子は、ブロックポリマー、グラフトポリマー、ランダムポリマーの何れでもよいが、主に製造コストの点から、グラフトポリマー又はランダムポリマーが好ましく、特にランダムポリマーが好ましい。また、重量平均分子量は、吐出安定性の観点より、5万以下が好ましく、1万5千以下が更に好ましく、1万以下が特に好ましい。分子量が高くなると粘度が高くなり、吐出性が悪くなる。更に、酸価が150mg KOH/g以上の共重合体は、Li、Na、K等のアルカリ金属塩、アンモニア、ジメチルアミン、(モノ、ジ、トリ) エタノールアミン等の有機アミン塩などの形で使用できる。

【0043】

以上の様な高分子または高分子溶液の市販品としては、ジョンソンポリマー社の「ジョンクリル67」、「679」、「680」、「682」、「683」、「690」及び/又はその塩、「ジョンクリル52」、「57」、「60」、「62」、「63」、「70」、「354」、「501」、「6610」等が挙げられる。

【0044】

本発明の記録液の媒体としては、通常、水を主体とする水性媒体が使用されるが、この場合、水に水溶性有機溶剤を添加して使用するのが好ましい。

【0045】

上記の水溶性有機溶剤としては、保湿剤として機能するもの及び浸透溶剤として機能するものに大別される。

具体的には、前者としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール（具体例：和光純薬社製「#200」、「#300」、「#400」、「#4000」、「#6000」）、グリセリン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリノン、チオジグリコール、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ネオペンチルアルコール、トリメチロールプロパン、2, 2-ジメチルプロパノール等が挙げられる。

【0046】

浸透溶剤（浸透助剤）の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-sec-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-アミルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-sec-ブチルエー

テル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンのエチレングリコール付加物（具体例：リポニックEG-1（リポケミカル社製）等）等が挙げられる。

これら有機溶剤は単独または2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0047】

また、記録液の浸透性を高めるため、本発明に係る記録液には、種々の界面活性剤を使用することができる。例えば、各種の陰イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。

【0048】

ノニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、アルキルリン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸エステル塩類、アルカンスルホン酸塩類、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類、N-メチル-N-オレオイルタウリン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩類などが挙げられる。

【0049】

ノニオン性界面活性剤としては、特に制限されないが、保存安定性、印字濃度の点から、エチレンオキサイド構造またはプロピレンオキサイド構造を有するものが好ましく、その中でもHLBが9~17、特に10~16のものが更に好ましい。

【0050】

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン

アルキルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アミノポリオキシエチレン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、ナフトールエチレンオキシド付加物、アセチレングリコールエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、 α -オレフィンスルホン酸塩などが挙げられる。ノニオン性界面活性剤は市販品を使用することもでき、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485（以上、エアープロダクツ社製）、アセチレノールEH、アセチレノールEL（以上、川研ファインケミカル製）等が挙げられる。

【0051】

一方、陽イオン性界面活性剤および両性界面活性剤としては、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類、アルキルベタイン類、アミノキサイド類が挙げられる。

【0052】

低分子量のノニオン性界面活性剤の使用量は、記録液100重量部中に、通常0.1～3重量部、好ましくは0.5～1重量部である。記録液の表面張力は、低分子量のノニオン系界面活性剤の種類および使用量により適切に制御されるが、本発明の記録液の表面張力は、 25 dyne/cm 以上 54 dyne/cm 以下が好ましい。表面張力が 54 dyne/cm より大きくなると、記録液として印字した場合に、被記録材への記録液の浸透が遅くなる結果、印刷スピードを遅くせざるを得なくなるという不具合が発生する。また、記録液の表面張力が 25 dyne/cm より小さい範囲では被記録材への記録液の浸透が大きくなりすぎ

るために、印字濃度が損なわれる。

記録液の組成の具体例を挙げると、例えば特開 2001-302, 950 号公報記載のように、アセチレン結合を有する界面活性剤を含有させて、優れた連続吐出安定性と、記録メディアに対する浸透性を求めるインク組成物とすることができる。ここに、低級アルコールのプロピレンオキシド付加体を添加併用することもできる。また、特開 2000-3, 760 号公報記載の、アセチレン結合を有する特定の化合物、1, 5-ペンタンジオール、ブチルエーテル系溶剤を含有させることもできる。

また、特開 2000-30, 237 号公報記載のように、色再現性に優れ、浸透性が高く乾燥時間が短い良好なインク組成物として、アセチレングリコール系界面活性剤及び／又はポリシロキサン系界面活性剤、有機溶剤としてアルキルの炭素数が 3 以上である（好ましくは 3 以上 6 以下）多価アルコールのアルキルエーテル誘導体、及び／又は 1, 2-アルカンジオールを含むインク組成物とすることもできる。

【0053】

本発明の記録液には上記の成分の他に、防黴剤、殺菌剤、pH 調整剤、尿素等を必要に応じて添加しても良い。特に pH 調整剤、溶解助剤、酸化防止剤として好適なものとしてジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。

【0054】

本発明の記録液を得る方法は特に限定されないが、公知の方法に従い、媒体中に必要な前記の水溶性樹脂及び必要な前記の添加成分の存在下に前記の顔料を分散処理して高濃度の分散液を得、次いで、得られた分散液にさらに前記のウレタン系樹脂および必要な前記の添加成分および媒体を添加して濃度調整を行って記録液を調製する方法（マスターバッチ法）又は媒体中にて前記の各樹脂成分及び必要な前記の添加成分の存在下に前記の顔料を分散処理して記録液を調製する方法が一般である。上記のマスターバッチ法は、分散処理が高濃度で行われ且つ所望の分散粒子径への調整の点でも効率的である。

【0055】

分散処理に使用する分散機としては、例えばメディアを使用する分散機やメディアレスの分散機が挙げられる。メディアを使用する分散機としては、ボールミル、サンドミル、ダイノミル、DCPミルなどがある。メディアレスの分散機としては、ロールミル、超音波分散機などがあり、これらや、その他の公知の分散機を使用しても構わない。

【0 0 5 6】

本発明においては、上記の分散機による摩砕・分散処理の後、濾過機または遠心分離機により粗大粒子を除去することが好ましい。

【0 0 5 7】

顔料の使用量は記録液全重量に対し0.1～10重量%の範囲とするのが良いが、0.2～5重量%が好ましいが、さらには1～4重量%が好ましい。0.1重量%よりも小さくなると着色が悪くなり、また10重量%よりも多くなると粘度が高くなり、光沢が悪くなる。水溶性樹脂（ここでは本発明の必須成分である特定のウレタン系樹脂以外のもの、代表的には前述の水溶性アニオン性高分子を指す。）の使用量としては顔料 1 0 0 重量部に対して固形分換算で5～100重量部の範囲で用いるのが好ましく、特に10～50重量%が好ましい。

【0 0 5 8】

ウレタン系樹脂の使用量としては顔料 1 0 0 重量部に対して固形分換算で6 0 ～2 0 0 重量部の範囲で用いるのが好ましく、70～150重量部が特に好ましい。

これらの樹脂の総量を、顔料 1 0 0 重量部に対し固形分換算で6 0 ～2 0 0 重量部とする。好ましくは7 0 ～1 5 0 重量部とする。樹脂量が少ないと記録液の安定性が悪く、樹脂量が多くなると粘度が高くなるために吐出が悪く、得られる印刷物の光沢が悪くなる。よって上記の範囲が適切な範囲となる。また上記の記録液中の水溶性有機溶剤の使用量は5～3 0 重量%の範囲であるが5～2 0 重量%が保存安定性上好ましく、8～2 0 重量%が特に好ましい。

【0 0 5 9】

これらの顔料、樹脂、添加剤、有機溶剤は各々1種類の物を単独で用いても良いが、場合により2種以上の物を併用してさらに物性向上を図ってもよい。

また記録液中の顔料の平均分散粒子径は40～100nmの範囲に調整することが分

散安定性、吐出安定性及び印刷物品位の点で好ましいが、50～85nmが更に好ましい。更に顔料の最大分散粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下であることが分散安定性及び吐出安定性上好ましいが、さらには $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0060】

なお、本発明における記録液中の顔料の平均分散粒子径ならびに粒径分布測定は光散乱法粒度分析計（日機装（株）社製「マイクロトラックUPA150」）による測定値とし、粒子径分布におけるD50（50%の粒子がこの粒子径以下の大きさであることを示す）を記録液の平均分散粒径の値とする。最大分散粒径はそれ以上の径の分散粒子が存在しない粒子径のうち最小の粒子径の値とする。

【0061】

本発明の記録液は、インクジェット用および筆記具用に止まらず、他の用途の記録液として使用することも出来る。本発明の記録液は特にインクジェット記録用、すなわちインクジェットノズルより吐出して被記録材に印字する方法で用いるのに好適である。

【0062】

被記録材は、セルロース、填料、サイズ剤などから成る一層構造の普通紙と、支持体の少なくとも片面にインク受容層が設けられて成る多層構造の専用紙に大別されるが、本発明の記録液は、全ての被記録材（普通紙、リサイクル紙、インクジェット専用紙（コート紙、光沢紙等）、インクジェット専用フィルム（コートフィルム、光沢フィルム等）、OHPフィルム等）に使用できる。なかでも特に写真画像画質を得る為に開発された、印刷メディアの少なくとも片面にナノメートルスケール以下の多孔質層からなるインク受容層、もしくは膨潤タイプポリマーを塗布して形成されたインク受容層を有する被記録材に対して使用した場合にも、光沢、OD値の高い印刷が可能である。

【0063】

このような写真画質専用紙へのインクジェット方式による印字の場合、写真調印刷物としては目視判定によりつややかな写真調の光沢感を与えるためには 20° 光沢が60以上であることが好ましいが、さらに65以上であることが好ましく、特に70以上であることが好ましい。そのような光沢を与える印刷物としては算術平

均粗さRaが0.04 μ m以下、特に0.03 μ m以下であることが好ましい。またコントラストの高い、くっきりとした像を得るためには印字物の印字濃度(OD)は2以上あることが好ましいが、さらには2.2以上が好ましく、特に2.3以上が好ましい。また、このような高いODを達成するためには印刷膜厚が20nm以上であることが好ましく、さらには100nm以上であることが好ましく、さらには150nm以上であることが好ましく、特に200nm以上であることが好ましい。一方、あまり印刷膜厚が厚くなると、印刷面の光沢は低下する傾向によることが判明した。望ましくは、印刷膜厚は300nm以下、特に250nm以下が良い。特に、ベタ印字で1平方インチ当たり14.5mg以上のインクを付着させて得た印刷物がこれらの条件を満たしていることが望ましい。

【0064】

また、このような写真調の印刷物を与える記録液として、写真画質専用紙にベタ印刷で1平方インチ当たり14.5mgのインクを付着させたときに、印刷物の印刷膜厚が20nm以上、ODが2.0以上、20° 光沢が60以上である記録液が好ましい。

また、上記印刷物の印刷膜厚として100nm以上である記録液がさらに好ましく、さらには150nm以上である記録液がさらに好ましく、特に200nm以上である記録液が好ましい。また、さらに印刷膜厚が300nm以下、特に250nm以下である記録液が好ましく、印刷膜厚が100～300nm、中でも150～200nmである記録液が最も好ましい。また、上記印刷物のODとして2.2以上の記録液がさらに好ましく、特に2.3以上の記録液が好ましい。また、上記印刷物の20° 光沢として65以上である記録液がさらに好ましく、特に70以上である記録液が好ましい。さらに、印刷面の算術平均粗さRaが0.04 μ m以下、特に0.03 μ m以下となる記録液が好ましい。

【0065】

本明細書において、写真画質専用紙とは、セイコーエプソン（株）製PM写真用紙等を指し、具体的には、ブランクで20° 光沢が15以上の被印字物をいう。

また、ベタ印刷で1平方インチ当たり14.5mgのインクを付着させるには、例えば、セイコーエプソン（株）製プリンタMJ8000Cにインクを重点し

、「スーパーファインモード」を選択（プリンタのプロパティの「基本設定」において、「モード設定」を「推奨設定」、「用紙種類」を「スーパーファイン専用紙」とする。）して、ベタ印刷を行うことにより実現できる。

【0066】

【実施例】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。なお「部」および「%」は、特に断りがない限り重量基準である。また、使用したカーボンブラックの物性は次の表-1の通りであり、得られた分散液及び印字物の評価、物性の測定方法は下記の(1)～(9)の通りである。

【0067】

【表1】

表-1

	窒素吸着比表面積 (m ² /g)	DBP 吸収量 (ml/100g)	pH
三菱化学(株)製カーボンブラック(A)	395	77	7.6
三菱化学(株)製「MCF88」	170	55	8
三菱化学(株)製「#45」	115	53	8

【0068】

(1)分散粒子径分布測定

イオン交換水で分散液あるいは記録液を希釈して粒度分布計(日機装(株)社製「マイクロトラックUPA150」)にて分散粒子径分布を測定した。粒子径分布におけるD50(50%の粒子がこの粒子径以下の大きさであることを示す)の値を平均分散粒子径とする。

【0069】

(2)粘度測定

25℃でE型粘度計にて記録液の粘度を測定した。

【0070】

(3)保存安定性試験

ガラス製サンプル瓶に記録液を入れ、密栓した状態で70℃にて1週間保持した後、分散粒子径分布を測定する。70℃1週間保持前後のD50の値の差をとする。

- 70℃1週間保持前後のD50の値の差の絶対値が2nm以下
- △ 70℃1週間保持前後のD50の値の差の絶対値が2nmより大きく6nm以下
- × 70℃1週間保持前後のD50の値の差の絶対値が6nmよりも大きい

【0 0 7 1】**(4)印字試験**

セイコーエプソン（株）製インクジェットプリンタMJ8000Cのカートリッジに記録液を充填し、インクジェットプリンタ写真画質専用光沢紙(PM写真用紙)に「スーパーファインモード」でベタ印刷して次の3段階の基準で評価した。

- 印刷抜けがなく、またかすれのない良好な印字物が得られた。
- △ わずかに印字抜けがあるが実用上問題ない。
- × 印刷抜けが著しい。

【0 0 7 2】**(5)印字濃度測定**

上記の印字試験で得た印字物の濃度(OD)をマクベス濃度計(RD914)を使用して測定した。数値が大きいほど印字濃度が良好であることを示し、2以上であれば合格とした。

【0 0 7 3】**(6)光沢測定**

上記の印字試験で得た印刷物の20° の光沢をグロスメータ(ビックガードナー社製「マイクロトリグロス」)を使用して測定した。数値が大きいほど光沢が良好であることを示し、60以上であれば合格と判定した。

【0 0 7 4】**(7)印刷膜厚測定および印刷面粗さ(Ra)測定**

キーエンス（株）製「超深度形状測定顕微鏡 VK—8 5 0 0」を使用して観察倍率2 0 0 0 倍で液滴の計測を実施し、膜厚と面粗さの測定をした。

【0 0 7 5】**(8)目視写真調判定**

上記の印字試験で得た印刷物の写真調の度合いを目視にて次の4段階の基準で判定した。

○ つややかで黒々としている。

△ つやがあるが黒さが無い。

× 黒いがつやがない。

×× 黒くもなく、つやもない。

【0076】

(9)耐水性試験

上記の印字試験で得た印刷物を25℃のイオン交換水中に1分間浸した後、にじみがないかを確認した。

○ にじみがない。

× にじみがある。

【0077】

〔ウレタン系樹脂の合成〕

(1) ウレタン系樹脂 (A) ~ (C) の合成

①ウレタンプレポリマーの合成

ウレタン系樹脂 (A) ~ (C) を、以下の方法で合成した。表-2 に示す各成分をアセトン溶媒中、N₂ 気流下で反応させてウレタンプレポリマーを得た。

【0078】

②水系ポリウレタンエマルションの合成

このウレタンプレポリマーを、トリエチルアミン12部を含有する脱イオン水に滴下して分散し、減圧脱アセトンを行い、ポリウレタンエマルションを得た。得られたポリウレタンエマルションの固形分、重量平均分子量(Mw)、酸価を表-2 に示す。

重量平均分子量はポリスチレン換算でのGPCによる測定値であり酸価はDIN 53402による。

【0079】

(2) ウレタン系樹脂 (D) の合成

ウレタン樹脂 (D) を、以下の方法で合成した。ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、アジピン酸からなるポリエステルポリオール、ジメチロールブタン酸、IPDI 及びTMXDI を、表-2 に示すモノマー組成で、上記「

(1) ウレタン系樹脂 (A) ~ (C) の合成」中、「①ウレタンプレポリマーの合成」と同様にしてウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーを、トリエチルアミン 8部を含有する脱イオン水に分散し、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール 2.4部を滴下して分散し、減圧脱アセトンを行い、ポリウレタンエマルションを得た。得られたポリウレタンエマルションの固形分、重量平均分子量(Mw)、酸価を表-2に示す。

【0080】

【表2】

表-2

	ポリウレタン樹脂(A)	ポリウレタン樹脂(B)	ポリウレタン樹脂(C)	ポリウレタン樹脂(D)
モノマー組成	PTMEG 35部 トリエチレングリコール 3部 ジメチロールプロピオン酸 16部 TMXDI 9部 IPDI 25部	PTMEG 35部 トリエチレングリコール 3部 ジメチロールブタン酸 17部 TMXDI 9部 IPDI 25部	ポリエステル 35部 トリエチレングリコール 3部 ジメチロールブタン酸 17部 TMXDI 9部 IPDI 25部	ポリエステル 35部 ブタノール 3部 ジメチロールブタン酸 17部 TMXDI 9部 IPDI 25部
固形分(wt%)	30	30	30	30
Mw	20,840	20,000	20,000	20,000
酸価(mgKOH/g)	69	69	69	48

PTMEG:ポリテトラメチレンエーテルグリコール
IPDI:イソホロンジイソシアネート
TMXDI:テトラメチレンキシリレンジイソシアネート

【0081】

【実施例1】

次の表-3に示す各成分を、ビーズミル分散機で0.8mmのジルコニアビーズを用いて分散し、粒子径分布をモニターして平均分散粒子径が61.9nmとなるまで分散した後、遠心分離し、5μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去してカーボンブラック分散液を得た。

【0082】

【表3】

表-3

成分	配合比
スチレン-アクリル酸系共重合体(ジョンソンポリマー社製「ジョンクリル 683」(酸価 160mgKOH/g、分子量 Mw=8000)のカリウム塩の 25 重量%水溶液)	10.4 部
イオン交換水	71.5 部
グリセリン	5 部
「プロキセル GXL S」	0.1 部
三菱化学(株)製「MCF88」	13 部
合計	100 部

(なお「プロキセルGXL S」はアビシア社製の防腐剤である。)

【0083】

このカーボンブラック分散液に、〔ウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%エーテル系ウレタン系樹脂(A)を26部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル32.5部、グリセリン32.5部、「サーフィノール465」(商品名、エアプロダクト社製)を3.25部、イオン交換水130.75部を加えて記録液とした。記録液の平均分散粒径は67nm、粘度4.05 mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表-6に示す。

【0084】

〔実施例2〕

次の表-4に示す各成分を、ビーズミル分散機で0.8mmのジルコニアビーズを用いて分散し、粒子径分布をモニターして平均分散粒子径が59.8nmとなるまで分散した後、遠心分離し、5μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去してカーボンブラック分散液を得た。

【0085】

【表4】

表-4

成分	配合比
スチレン-アクリル酸系共重合体(ジョンソンポリマー社製「ジョンクリル 679」(酸価 215mgKOH/g、分子量 Mw=8500)のカリウム塩の 25 重量%水溶液)	10.4 部
イオン交換水	71.5 部
グリセリン	5 部
「プロセッ GXL S」	0.1 部
三菱化学(株)製カーボンブラック(A)	13 部
合計	100 部

【0086】

このカーボンブラック分散液に、〔ウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%エーテル系ウレタン系樹脂(A)を34.67部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル32.5部、グリセリン32.5部、「サーフィノール465」を3.25部、イオン交換水122.08部を加えて記録液とした。記録液の平均分散粒径は60nm、粘度4.63 mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表-6に示す。

【0087】

〔実施例3〕

実施例2と同様の操作によりカーボンブラック分散液を得た。

別に、次の表-5の各成分を、ビーズミル分散機で0.8mmのジルコニアビーズを用いて分散し、粒子径分布をモニターして平均分散粒子径が81nmとなるまで分散した後、遠心分離し、5μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去してシアン顔料分散液を得た。

【0088】

【表 5】

表-5

成分	配合比
スチレン-アクリル酸系共重合体(ジョンソンポリマー社製「ジョンクリル 679」(酸価 215mgKOH/g、分子量 Mw=8500)のアンモニウム塩の 25 重量%水溶液)	1.29 部
イオン交換水	8.84 部
グリセリン	0.62 部
「プロット GXL S」	0.01 部
シアン顔料 Pig15:3	1.61 部
合計	12.37 部

【0089】

上記のカーボンブラック分散液とシアン顔料分散液を混合し、さらに〔ウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%エーテル系ウレタン系樹脂(B)を34.7部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル36.52部、グリセリン36.52部、「サーフィノール465」を3.65部、イオン交換水141.49部を加えて記録液とした。記録液の平均分散粒径は78nm、粘度4.30 mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表-6に示す。

【0090】

〔実施例4〕

カーボンブラックとして「カーボンブラック(A)」に替えて三菱化学(株)製「#45」を用いた以外は実施例2と同様の操作を行い、カーボンブラック分散液を得た。

このカーボンブラック分散液と、実施例3で得られたシアン顔料分散液を混合後、〔ポリウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%エステル系ウレタン系樹脂(C)を43.35部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル36.52部、グリセリン36.52部、「サーフィノール465」を3.65部、イオン交換水132.8部をさらに加えて記録液とした。記録液の平均分散粒子径は80nm、粘度は4.25 mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表-6に示す。

【0091】

〔実施例5〕

カーボンブラックとして「カーボンブラック (A)」に替えて三菱化学 (株) 製「MCF88」を用いた以外は実施例2と同様の操作を行い、カーボンブラック分散液を得た。

このカーボンブラック分散液と、実施例3で得られたシアン顔料分散液を混合後、〔ウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%エステル系ウレタン系樹脂 (C) を43.35部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル36.52部、グリセリン36.52部、「サーフィノール465」を3.65部、イオン交換水132.8部を加えて記録液とした。記録液の平均分散粒子径は72nm、粘度は4.10mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表-6に示す。

【0092】

〔比較例1〕

実施例5と同様の操作で得られたカーボンブラック分散液に、〔ウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%エステル系ウレタン系樹脂 (D) を26部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル32.5部、グリセリン32.5部、「サーフィノール465」を3.25部、イオン交換水130.75部を加えて記録液とした。記録液の平均分散粒径は60nm、粘度3.08 mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表-7に示す。

【0093】

〔比較例2〕

実施例5と同様の操作で得られたカーボンブラック分散液と実施例3で得られたシアン顔料分散液を混合後、〔ウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%ウレタン系樹脂 (C) を17.28部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル36.52部、グリセリン36.52部、「サーフィノール465」を3.65部、イオン交換水158.91部を加えて記録液とした。記録液の平均分散粒子径は81nm、粘度は5.18mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表-7に示す。

【0094】

〔比較例 3〕

ヒューレット・パカード（株）製インクジェットプリンタDJ970Cxiにて純正インクHP51645Aをセットし、インクジェットプリンタ専用紙（PM写真用紙）にノーマルモードでベタ印字し上記の方法で評価した。評価結果は表－7に示した。

【0095】

〔比較例 4〕

キヤノン（株）社製インクジェットプリンタBJ610Fにて純正インクBCI-3eBKをセットし、インクジェットプリンタ専用紙（PM写真用紙）にノーマルモードでベタ印字し上記の方法で評価した。評価結果は表－7に示した。

【0096】

〔比較例 5〕

実施例 2 で得られたカーボンプラック分散液に、〔ウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%エステル系ウレタン系樹脂（C）を8.67部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル32.5部、グリセリン32.5部、「サーフィノール465」を3.25部、イオン交換水148.08部を加えて記録液とした。記録液の平均分散粒子径は47nm、粘度は3.40 mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表－7に示す。

【0097】

〔比較例 6〕

実施例 5 と同様の操作によりカーボンプラック分散液を得た。

このカーボンプラック分散液と実施例 3 で得られたシアン顔料分散液を混合後、〔ウレタン系樹脂の合成〕で得られた30重量%エステル系ウレタン系樹脂（C）を8.66部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル36.52部、グリセリン36.52部、「サーフィノール465」を3.65部、イオン交換水167.49部を加えて記録液とした。記録液の平均分散粒径は66nm、粘度4.19mPa・sであった。この記録液を、上記(1)～(9)の評価方法により評価を行った。評価結果は表－7に示す。

【0098】

【表 6】

表-6 〔実施例の記録液の評価結果〕

	実施例					PM 写真用紙
	1	2	3	4	5	
記録液中顔料濃度(重量%)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	—
記録液中樹脂濃度(重量%)	3.20	4.00	3.65	4.36	4.36	—
記録液中顔料分散粒子径 D50(nm)	67	60	78	80	72	—
印字濃度	2.49	2.43	2.33	2.34	2.46	—
光沢	76.4	69.5	70.8	70.0	60.3	—
印刷膜厚(nm)	—	—	230	—	—	0
印刷面粗さ(μm)	—	—	0.03	—	—	0.05
保存安定性	△	○	○	△	△	—
印字試験	○	○	○	○	○	—
目視判定	◎	◎	◎	◎	◎	—
耐水性	○	○	○	○	○	—

【0099】

【表 7】

表-7 〔比較例の記録液の評価結果〕

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
記録液中顔料濃度(重量%)	4.00	4.00	—	—	4.00	4.00
記録液中樹脂濃度(重量%)	3.20	2.22	—	—	1.60	1.51
記録液中顔料分散粒子径 D50(nm)	60	81	—	—	47	66
印字濃度	2.30	2.35	2.5	3.24	2.44	2.33
光沢	51.7	48.6	50.4	39.3	86.8	70.3
印刷膜厚(nm)	—	—	440	580	—	—
印刷面粗さ(μm)	—	—	0.04	0.11	—	—
保存安定性	×	×	—	—	×	×
印字試験	○	○	○	○	○	○
目視判定	×	×	×	×	◎	◎
耐水性	○	○	○	○	○	○

【 0 1 0 0 】**【発明の効果】**

以上説明した本発明によれば、顔料を分散した水性記録液にて記録液の保存安定性、ノズルの詰まりにくさ、印刷物の耐水性、耐候性、耐光性を満たし、かつ、特に写真画質専用紙においても、印刷物の黒さと光沢感を両立した記録液を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 顔料を分散した水性記録液にて記録液の保存安定性、ノズルのつまりにくさ、印刷物の耐水性、耐候性、耐光性を満たし、かつ、印刷物の黒さと光沢感を両立した記録液を提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくとも顔料及び樹脂を含む顔料分散水性記録液であって、樹脂を顔料 1 0 0 重量部に対して 50～200 重量部含み、かつ樹脂のうち少なくとも一つは水分散性のウレタン系樹脂であり、かつウレタン系樹脂中のポリアミンの重量分率がウレタン樹脂に対して 2. 0 重量%以下であり、かつ記録液中の顔料の分散粒径D50が40～100nmであることを特徴とする顔料分散水性記録液。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 5 7 6 9 0
受付番号	5 0 3 0 0 3 5 1 8 8 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月 4日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 5 7 6 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 5 7 6 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
氏 名 三菱化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 5 7 6 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 0 6 4 5 0 8]

1. 変更年月日 1 9 9 1 年 4 月 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1

氏 名 御国色素株式会社